

# Patent [19]

[11] Patent Number: 10277402

[45] Date of Patent: Oct. 20, 1998

---



## [54] PHOTOCATALYST COATED BODY

[21] Appl. No.: 09108216 JP09108216 JP

[22] Filed: Apr. 10, 1997

[51] Int. Cl.<sup>6</sup> B01J03502 ; B01J03106; C03C01723; C03C01732

## [57] ABSTRACT

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a photocatalyst coated body by providing a photocatalyst layer having a sufficient weatherability, durability and self-cleaning property together with photoactivity on the outside surface of a base material such as an outer wall material, a window glass and a transparent plastic member, which are used for intercepting a room from the outside air, and providing a photocatalyst layer having high photoactivity on the inside surface.

**SOLUTION:** A photocatalyst coated body is provided with photocatalyst layers on the both surface of a base material 1, the 1st photocatalyst layer 2 formed one surface of the base material 1 contains a photocatalyst particle having a 30-100 nm average particle diameter and the 2nd photocatalyst layer formed on another surface 3 of the base material 1 contains a photocatalyst particle having a 5-25 nm average particle diameter. A binder of the 1st photocatalyst layer 2 is composed of a fluororesin and a binder of the 2nd photocatalyst layer 3 is composed of a ceramic sol. The 2nd photocatalyst layer 3 is formed through a vapor-deposited layer of an oxide based ceramic on the base material.

\* \* \* \* \*

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-277402

(43) 公開日 平成10年(1998)10月20日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

B 0 1 J 35/02

B 0 1 J 35/02

J

31/06

31/06

C 0 3 C 17/23

C 0 3 C 17/23

17/32

17/32

A

審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平9-108216

(22) 出願日

平成9年(1997)4月10日

(71) 出願人 390005430

株式会社ホンダアクセス

埼玉県新座市野火止8丁目18番4号

(72) 発明者 松島 誠也

埼玉県新座市野火止8丁目18番4号 株式  
会社ホンダアクセス内

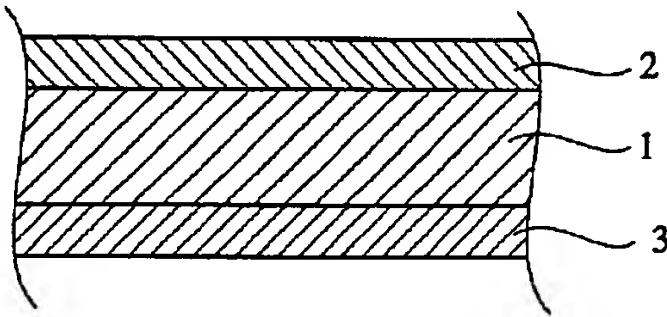
(74) 代理人 弁理士 高石 橋馬

(54) 【発明の名称】 光触媒被覆体

(57) 【要約】

【課題】 室内を外気から遮断するために使用される外壁材や窓ガラス、透明プラスチック部材等の基材の外面に光活性とともに十分な耐候性、耐久性及びセルフクリーニング性を有する光触媒層を設け、内面に高い光活性を有する光触媒層を設けてなる光触媒被覆体を提供することである。

【解決手段】 本発明の光触媒被覆体は、基材の両面に光触媒層を有し、基材の一方の面に形成された第一の光触媒層は平均粒径30~100 nmの光触媒粒子を含有し、他方の面に形成された第二の光触媒層は平均粒径5~25nmの光触媒粒子を含有する。第一の光触媒層のバインダーはフッ素系樹脂からなり、また第二の光触媒層のバインダーはセラミックスゾルからなる。第二の光触媒層は酸化物系セラミックスの蒸着層を介して基材上に形成されている。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材の両面に光触媒層を有する光触媒被覆体において、前記基材の一方の面に形成された第一の光触媒層は平均粒径30～100 nmの光触媒粒子を含有し、他方の面に形成された第二の光触媒層は平均粒径5～25 nmの光触媒粒子を含有することを特徴とする光触媒被覆体。

【請求項2】 請求項1に記載の光触媒被覆体において、第一の光触媒層は、光触媒粒子がフッ素系樹脂からなるバインダーに分散してなることを特徴とする光触媒被覆体。

【請求項3】 請求項1又は2に記載の光触媒被覆体において、第二の光触媒層は、光触媒粒子がセラミックスゾルからなるバインダーに分散してなることを特徴とする光触媒被覆体。

【請求項4】 請求項1～3のいずれかに記載の光触媒被覆体において、前記光触媒被覆体は室内を外気から遮断する部材として使用されるもので、前記第一の光触媒層は外気に露出し、前記第二の光触媒層は室内に面することを特徴とする光触媒被覆体。

【請求項5】 請求項1～4のいずれかに記載の光触媒被覆体において、第二の光触媒層は、酸化物系セラミックスの蒸着層を介して前記基材上に形成されていることを特徴とする光触媒被覆体。

【請求項6】 請求項1～5のいずれかに記載の光触媒被覆体において、前記光触媒粒子が酸化チタンからなることを特徴とする光触媒被覆体。

【請求項7】 請求項1～6のいずれかに記載の光触媒被覆体において、前記基材が金属、セラミックス、樹脂又はこれらの複合物からなることを特徴とする光触媒被覆体。

【請求項8】 請求項7に記載の光触媒被覆体において、前記基材がガラス板であることを特徴とする光触媒被覆体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、自動車、船舶、航空機、建築物等の外壁、窓ガラス、透明プラスチック部材等の汚染防止や防曇用、紫外線遮蔽用等に好適であるとともに、優れた耐候性を有する光触媒被覆体に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】最近酸化チタンの光活性が注目され、空気清浄化用、殺菌用、脱臭用、防曇用、水浄化用、セルフクリーニング用等の種々の用途への使用が提案されている。酸化チタンの結晶構造には、正方晶系に属する高温型のルチル型及び低温型のアナターゼ型、並びに斜方晶系のブルックライト型の3種類があるが、一般的に使用されているのは正方晶系の2つの結晶型であり、なかでもルチル型の酸化チタンが広く使用されているが、光触媒活性に関してはアナ

ターゼ型の方が高い。

【0003】このような光活性を有する酸化チタンは、400 nm以下の紫外線を吸収すると表面に強い酸化力を示し、その表面に接触した化合物を分解する。そのため、例えば酸化チタンを含む表面に汚染物質や匂い物質が付着すると、それらの物質を酸化分解し、汚れ防止や消臭の効果を発揮する。また紫外線等の光線を吸収すると表面が超親水化して水滴が形成されなくなるため、防曇性を発揮する。

【0004】上記目的のために光触媒を外壁材や窓ガラス等に付着させて使用する場合、外気に露出する表面（外面）では過酷な気候条件に耐え得る十分な耐候性や、雨等による汚れを除去し易い性質（セルフクリーニング性）が要求されるし、室内に面する表面（内面）では空気清浄化作用、殺菌作用、脱臭作用、防曇作用等の光活性が十分に発揮されなければならない。光触媒層の耐候性や耐久性を向上させるためには酸化チタン粒子の粒径を比較的大きくしたり、酸化チタン粒子を耐候性樹脂で固定する必要があるが、そうすると光活性が低下する傾向がある。一方十分な光活性を得るためには酸化チタン粒子の粒径を比較的小さくしたり、酸化チタン粒子の露出度を増大させたりする必要があるが、そうすると耐候性や耐久性が低下し、汚染物質の吸着性が増大する傾向がある。そのため、室内を外気から遮断するような用途に使用する部材に光活性と耐候性を同時に満足する光触媒層を形成し得る技術が望まれている。

【0005】したがって本発明の目的は、室内を外気から遮断するために使用される外壁材や窓ガラス、透明プラスチック部材等の基材の外面に光活性とともに十分な耐候性、耐久性及びセルフクリーニング性を有する光触媒層を設け、内面に高い光活性を有する光触媒層を設けてなる光触媒被覆体を提供することである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的に鑑み鋭意検討の結果、本発明者らは、基材の一方の面及び他方の面にそれぞれ異なる平均粒径の酸化チタン粒子を含有する光触媒層を形成することにより、上記要求を満たす光触媒被覆体を得ることができることを発見した。本発明者らはまた、外気に露出する面の光触媒層のバインダーとして十分な耐久性を有するフッ素系樹脂を使用することにより、外面の光触媒層の耐候性、耐久性及びセルフクリーニング性を向上させることができることを発見した。本発明はかかる発見に基づき完成したものである。

【0007】すなわち、本発明の光触媒被覆体は、基材の両面に光触媒層を有するもので、前記基材の一方の面に形成された第一の光触媒層は平均粒径30～100 nmの光触媒粒子を含有し、他方の面に形成された第二の光触媒層は平均粒径5～25 nmの光触媒粒子を含有することを特徴とする。

【0008】第一の光触媒層中の光触媒粒子をフッ素系

樹脂からなるバインダーに分散させることにより、優れた耐久性、耐候性及びセルフクリーニング性を発揮させることができる。また第二の光触媒層中の光触媒粒子はセラミックスゾルからなるバインダーに分散しており、高光活性を示す。

#### 【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

#### 【1】光触媒被覆体の構成

##### 【A】第一の実施例

本発明の第一の実施例による光触媒被覆体は、図1に示すように、基材1の一方の面に平均粒径30~100 nmの光触媒粒子を含有する第一の光触媒層2が形成されており、他方の面に平均粒径5~25nmの光触媒粒子を含有する第二の光触媒層3が形成されている。

#### 【0010】(1) 基材

基材1としては、金属、セラミックス、樹脂、木材、又はこれらの複合物を用いることができる。光触媒被覆体として加工した後の用途に応じて選択でき、基材の大きさ、及び形状は特に制限されない。特に透明なガラス板やプラスチック板の場合、汚染防止作用、セルフクリーニング作用、防曇性、消臭作用、殺菌作用等の他に紫外線吸収作用を利用することができる。

#### 【0011】(2) 第一の光触媒層

##### (a) 光触媒粒子

第一の光触媒層2は外気に露出する層で、その中の酸化チタン粒子の平均粒径は30~100 nmである。酸化チタン粒子の平均粒径が30nm未満であると、第一の光触媒層2の耐候性が不十分であり、また100 nmを超えると光活性が低下する。

##### 【0012】(b) バインダー

酸化チタン粒子を基材表面に固定するために、酸化チタン粒子をバインダー中に均一に分散させる。バインダーとしては、耐候性及び耐久性に優れているとともに酸化チタン粒子に対して不活性なフッ素系樹脂を用いる。使用可能なフッ素系樹脂としては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン樹脂、ビニルエーテルフルオロオレフィン共重合体、ビニルエステルフルオロオレフィン共重合体等が挙げられる。バインダー中には、架橋剤や分散剤等を配合しても良い。

#### 【0013】(c) 配合比

酸化チタン粒子とバインダー樹脂との配合比(重量比)は、1:9~9:1とするのが好ましく、2:8~8:2とするのがより好ましい。酸化チタン粒子/バインダー樹脂の重量比が1:9未満であると光活性が不十分であり、また9:1を超えると第一の光触媒層2の耐候性及び耐久性が低下する。

#### 【0014】(d) 厚さ

第一の光触媒層2の厚さは0.5~50 $\mu$ m程度が好ましい。第一の光触媒層2の厚さが0.5 $\mu$ m未満であると光活性が不十分であり、また50 $\mu$ mを超えると過剰品質と

なる。より好ましい厚さは1.0~20 $\mu$ mである。一般に、窓ガラス等の透過光の歪み防止や透光率維持の観点から、第一の光触媒層2の厚さを出来るだけ薄くするのが好ましい。

#### 【0015】(3) 第二の光触媒層

##### (a) 光触媒粒子

第二の光触媒層3は室内に面する層で、その中の酸化チタン粒子の平均粒径は5~25nmである。酸化チタン粒子の平均粒径が5nm未満であると、光活性が不十分であり、また25nmを超えると第二の光触媒層3の耐候性が不十分となる。

##### 【0016】(b) バインダー

第二の光触媒層3は酸化チタン微粒子を均一に分散させるバインダーを含有するのが好ましい。酸化チタンの活性の維持、下地密着性及び光触媒層の強度の向上等のために、バインダーをセラミックスゾルから形成するのが好ましい。バインダー用セラミックスゾルとしては、一般式:  $M(OR)_n$ 。(ただしMはチタン以外の金属元素であり、Rはアルキル基であり、nは金属元素の酸化数である。)により表される金属アルコキシドからゾルゲル法により得られたものが好ましい。バインダー用の金属アルコキシドとしては珪素アルコキシドが好ましく、例えば  $Si(OC_2H_5)_4$ 、 $Si(OC_2H_5)_3$ 、 $Si(i-OC_3H_7)_4$ 、 $Si(t-OC_4H_9)_4$  等が挙げられる。またアルミニウムのアルコキシド(例えば  $Al(OC_2H_5)_3$ 、 $Al(OC_2H_5)_2$ 、 $Al(i-OC_3H_7)_3$ 、 $Al(t-OC_4H_9)_3$  等)を使用しても良い。

##### 【0017】(c) 配合比

第二の光触媒層3内において、酸化チタン微粒子とバインダーとの配合比(重量比)は、50/50~80/20程度が好ましい。酸化チタン微粒子の割合が50重量%未満であると、光触媒活性が不十分であり、また80重量%を超えると第二の光触媒層3の強度が不十分になる。

##### 【0018】(d) 厚さ

第二の光触媒層3の厚さは0.5~3.0 $\mu$ mであるのが好ましい。0.5 $\mu$ m未満では光触媒活性が無く、また3.0 $\mu$ mを超えてもさらなる光活性の向上はほとんどない。

#### 【0019】(B) 第二の実施例

窓ガラスのようにナトリウム等の酸化チタンに対して反応性を有する成分を含有する基材1の場合、直接酸化チタンからなる光触媒層を形成すると、酸化チタンとナトリウムとが反応して光活性が劣化するおそれがあるので、図2に示すように予め基材1上にバリア層4を蒸着法により形成しておくのが好ましい。なお図2では第二の光触媒層3の下にのみバリア層4が示されているが、第一の光触媒層2の下に形成しても良い。

【0020】基材1の少なくとも一方の面に蒸着するバリア層4は一般的に酸化物系セラミックスからなる。特に上に形成する光触媒層中の成分との親和性を考慮し

て、酸化珪素( $\text{SiO}_2$ )又は酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )が好ましい。

【0021】バリアー層4の蒸着方法としては、例えばスパッタリング法、真空蒸着法、CVD法、イオンプレーティング法等を挙げることができる。酸化珪素等の酸化物系セラミックスはプラスチックに対して特に親和性を有さないので、基材1がプラスチックの場合、バリアー層4の緻密性及び基材1への密着性を向上させるためには、蒸着法を利用する必要がある。また酸化物系セラミックスの蒸着層は非常に薄くできるので、バリアー層4の形成後に基材1に変形応力をかけることはなく、基材1の変形が防止できる。

【0022】バリアー層4の厚さは30~300 nmであるのが好ましい。バリアー層4の厚さが30nm未満であると、基材1と第二の光触媒層3の分離が不十分であり、第二の光触媒層3に微細なクラックが発生する。またバリアー層4の厚さを300 nm超としても基材保護効果のさらなる向上が得られない。バリアー層4のより好ましい厚さは50~100 nmである。

#### 【0023】[2] 光触媒被覆体の製造方法

##### [A] 第一の光触媒層の形成

第一の光触媒層2を形成するための塗布液としては、酸化チタン微粒子又はゾルとフッ素系樹脂とを適当な溶剤に溶解・分散させたものが好ましい。酸化チタンゾルはチタンアルコキシドのゾルーゲル法による加水分解中間生成物である。ゾルーゲル法では、チタンアルコキシドを出発物質とし、溶液中での化合物の加水分解・重合により金属酸化物又は水酸化物のゾル微粒子とする。チタンアルコキシドの好ましい例としては、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 等が挙げられる。また酸化チタン微粒子は酸化チタンゾルのゲル化したものでよい。

【0024】酸化チタンを含む塗布液を基材1上又はバリアー層4上に均一に塗布するために、スピンコーティング法、ドクターブレードコーティング法、スプレー法等を利用する。塗布・乾燥後、必要に応じて室温~350℃で焼き付ける。

##### 【0025】[B] 第二の光触媒層の形成

第二の光触媒層3を形成するための塗布液としては、酸化チタンゾルと酸化チタン以外のセラミックスのゾルとの混合物を主成分とするものが好ましい。第一の光触媒層2と同じ方法で塗布・乾燥した後、大気中に放置するか室温~200℃に加熱処理することにより酸化チタンゾル及びそれ以外のセラミックスゾルをゲル化(固化)させる。

##### 【0026】[3] 各光触媒層の作用

以上の方法により形成された第一及び第二の光触媒層2、3は、下記の作用を有する。

(i) いずれの光触媒層の表面に付着した汚染物質、臭気

物質、菌類等でも分解するので、汚染防止作用、自浄作用(セルフクリーニング作用)、消臭作用、殺菌作用等がある。

(ii) 第二の光触媒層3は、表面に付着した水分子(水酸基)による超親水化作用(防曇作用)を有する。

(iii) 基材1が透明である場合、酸化チタンの紫外線吸収により紫外線の透過量を低減する作用を利用できる。

(iv) 特に第一の光触媒層2はフッ素系樹脂をバインダーとしているため、優れた撥水性、耐候性及び耐久性を有する。

#### 【0027】

【実施例】本発明を以下の具体的実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はそれらの実施例に限定されるものではない。

#### 【0028】実施例1

フッ素系樹脂系コーティング液(商品名:超ガラコ、SOF T99コーポレーション(株)製)100重量部に対して50重量部(固形分基準)の酸化チタン微粒子(平均粒径:55nm)を混合し、均一に分散させることにより、第一の光触媒層用塗布液を作製した。また酸化チタン微粒子(平均粒径:6.8 nm)と酸化珪素ゾルとの混合液(重量比:50/50)を第二の光触媒層用塗布液とした。

【0029】厚さ1.0mmの透明板ガラスの片面に厚さ80nmの酸化珪素の薄膜を真空蒸着法により形成した後で、薄膜のない面に第一の光触媒層用塗布液をスプレー法により塗布した。乾燥後80℃で焼き付けることにより、第一の光触媒層を形成した。次いで、酸化珪素薄膜の表面に第二の光触媒層用塗布液をスプレー法により塗布し、乾燥後24時間放置することにより固化させた。

【0030】得られた光触媒被覆体(試験片A)、及びいずれの面にも光触媒層を形成していないガラス板(試験片B)に対して、以下の実験をした。

##### (1) 防曇性

試験片A及びBの各表面に呼気を当てて曇りが発生するか否かを調べ、次に90℃の温水の蒸気を1時間接触させた。その結果、試験片Aでは第二の光触媒層側には曇りが発生しなかったが、試験片Bでは両面とも曇りが発生した。

##### 【0031】(2) 汚染防止性

試験片A(第一の光触媒層を上に向けた)及びBをそれぞれ屋外に1か月間放置し、表面の汚れを肉眼で観察した。その結果、試験片Aの第一の光触媒層の方が試験片Bの表面より著しく汚れが少なかった。またそれぞれの試験片にホースで水を噴射したところ、試験片Aの汚れは簡単に除去できた。

##### 【0032】(3) 消臭性

微量のアンモニアガスを含む室内に、試験片Aを紫外線を照射しながら1週間放置した後で臭気を調べたところ、室内のアンモニア臭は非常に低減していた。

##### 【0033】(4) 殺菌性

試験片Aの第二の光触媒層の表面及び試験片Bの表面に黴を散布し、高湿気の場合に1カ月間放置した。その結果、試験片Bの表面には黴のコロニーが認められたが、試験片Aの第二の光触媒層の表面には実質的に黴はなかった。

【0034】(5) 紫外線遮蔽性

試験片A及び試験片Bに紫外線を照射して透過率を測定したところ、試験片Aの透過率は試験片Bの透過率の5%であった。

【0035】以上の結果から、本発明の光触媒被覆体は優れた防曇作用、汚染防止作用、消臭作用、殺菌作用及び紫外線遮蔽作用を有することが分かる。

【0036】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明の光触媒被覆体は基材の両面に異なる平均粒径の酸化チタンを含有する光触媒層を有し、一方（第一の光触媒層）は光活性の他に耐候性及び耐久性を有し、他方（第二の光触媒層）は高光活性を有する。そこで第一の光触媒層を外気に露出する側とし、第二の光触媒層を室内に面する側と

することにより、優れた耐候性、耐久性及びセルフクリーニング性ととともに、著しい汚染防止作用、セルフクリーニング作用、防曇性、消臭作用、殺菌作用、紫外線吸収作用等を発揮することができる。このような特徴を有する本発明の光触媒被覆体は、ガラス等の透明な基材であれば、自動車、船舶、航空機等の窓ガラスや透明プラスチック部材、建築物の外装材、内装材、水回り材、窓ガラス等に好適である。

【図面の簡単な説明】

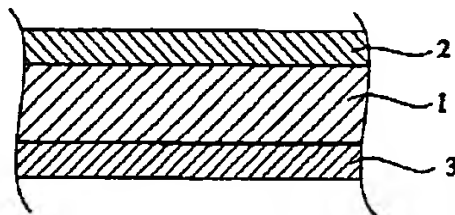
【図1】 本発明の第一の実施例による光触媒被覆体の層構造を示す部分断面図である。

【図2】 本発明の第二の実施例による光触媒被覆体の層構造を示す部分断面図である。

【符号の説明】

- 1・・・基材
- 2・・・第一の光触媒層
- 3・・・第二の光触媒層
- 4・・・バリアー層

【図1】



【図2】

